

PARTIAL TRANSLATION OF JP 55-19242 B

Publication Date: May 24, 1980

Title of the Invention: Process for producing saponified ethylene-vinyl acetate copolymer with extremely reduced heat deterioration

Patent Application Number: Sho 49-124050

Filing Date: October 28, 1974

Unexamined Patent Publication Number: Sho 51-49294

Publication Date: April 28, 1976

Inventor: Kiyoshi Yonezu and Kenji Sato

Applicant: Kuraray Co.,Ltd

Claim:

1. A process for producing a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer with extremely reduced heat deterioration, characterized in that  
an acid that is a 0.1 mol% solution, having a pH of 2 to 8 at 25°C, of a sodium salt is added to a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer having an ethylene content of 20 to 80 mol% and a degree of saponification of not less than 85 mol% and containing sodium acetate to convert a part of the sodium acetate to a sodium salt in the acid, so that the remaining sodium acetate is substantially 0.001 to 0.1 % with respect to the saponified ethylene-vinyl acetate copolymer and an acetic acid contained in the ethylene-vinyl acetate copolymer is 0.001 to 0.3 % with respect to the copolymer.



## ⑫特許公報(B2)

昭55-19242

⑤Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

②④公告 昭和55年(1980) 5月24日

C 08 F 8/12

7823-4J

C 08 L 23/08

7133-4J

29/02

7919-4J

C 08 K 5/09

発明の数 1

(全6頁)

1

2

④熱劣化性の少ないエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法

②特 願 昭49-124050

②出 願 昭49(1974)10月28日

公 開 昭51-49294

④昭51(1976)4月28日

②発 明 者 米津潔

岡山市福島 380 番地の 1

②発 明 者 佐藤賢司

岡山市福島 290 番地の 1

②出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

②代 理 人 弁理士 本多堅

⑤特許請求の範囲

1 エチレン含有率20ないし80モル％、ケン化度85モル％以上で酢酸ソーダを含有するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に、ナトリウム塩の0.1モル水溶液が25℃でpH 2~8である酸を添加して酢酸ソーダの一部をその酸のナトリウム塩として、実質的に該共重合体ケン化物中の残存酢酸ソーダを0.001ないし0.1％とし、さらに酢酸を該共重合体ケン化物当り0.001ないし0.3％共存させることを特徴とする熱劣化性の極めて少ないエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は熱劣化性の極めて少ないエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を製造する方法に関するものである。

該共重合体ケン化物は、エチレン-酢酸ビニル共重合体をアルコールまたはアルコールを含む溶媒の溶液中に苛性アルカリまたはアルカリ金属アルコールを加えてケン化することにより得られるが、このようにして得られた該共重合体ケン化物は熱劣化性が大きく熱分解しやすいため、熔融

成形、あるいは熔融成膜時に熱劣化が起こり、熔融成形物、成膜品を繰返し熔融使用すると、熔融粘度が著るしく低下し、また激しい着色を生じ、使用に耐えない。

5 このような熱劣化性や着色性は該樹脂を水で充分洗滌したり、酸を添加、あるいは酸溶液に浸漬することにより、ある程度改良されることは例えば特公昭46-37664号公報、特開昭48-25048号公報に記載されている。

10 しかしながら、これらの方法は1回の熔融成形では有効であるが、繰返し熔融成形時には、熔融粘度の低下あるいは逆に著しい上昇によるゲル化、着色等を生じ、有効な手段とはなり得ない。

しかるに本発明者らは種々検討する重ねた結果、

15 エチレン含有率20ないし80モル％のエチレン-酢酸ビニル共重合体に苛性ソーダを加えてケン化してケン化度85モル％以上とした酢酸ソーダを含有する該ケン化物に対し、ナトリウム塩の0.1モル水溶液が25℃でpH 2~8である酸を20 添加して、酢酸ソーダの一部をその酸のナトリウム塩として、実質的にポリマー中の残存酢酸ソーダを0.001~0.1％、好ましくは0.005~0.05％とし、かつ酢酸を0.001~0.3％、好ましくは0.01~0.2％共存させることにより、25 熱劣化性が極めて改良されることを見出し、繰返し熔融成形可能なエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法を完成するに至った。

本発明によつて使用される樹脂は前記のとおり、エチレン含有率が20~80モル％で、ケン化度が85モル％以上で、実質的に酢酸ソーダを含有するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物である。

エチレン含有率が80モル％を越えると、本発明の改良効果は余り顕著でなく、従来の方法と大35 差ない。一方エチレン含有率が20モル％未満では樹脂の融点が高くなり、分解温度に接近するため成形が困難となる。またケン化度が85モル％

3

未満では、本発明の方法によつても熱劣化性が悪く、繰返し熔融成形が困難である。

本発明によつて使用できる酸は、そのナトリウム塩の0.1モル水溶液のpHが25℃で2～8であり、かつそのナトリウム塩が樹脂の熔融成形時に安定であればよく、有機酸、無機酸の別を問わない。多塩基酸の場合には水素の部分的なナトリウム置換体も含まれ、例えば $H_3PO_4$ の場合には、ナトリウムの一置換体である $NaH_2PO_4$ の0.1モル水溶液は25℃でpH 4.5であり、従つて $H_3PO_4$ も本発明によつて使用出来る酸である。本発明によつて使用できる酸を例示すれば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、およびクエン酸、コハク酸、シユウ酸、酒石酸、フタル酸等の有機酸である。

そのナトリウム塩の0.1モル水溶液のpHが25℃で2未満又は8を超える酸では熱劣化性が改良されず、使用できない。但し多塩基酸の場合には、水素の部分的なナトリウム置換体が一つでもpH 2～8の範囲内であれば、本発明によつて使用できる酸となり得る。

酸の添加量は、樹脂中の酢酸ソーダが添加した酸のナトリウム塩に一部変換し、実質的にポリマー当りの残存酢酸ソーダが0.001～0.1%好ましくは0.005～0.05%になるような条件により決定される。従つて酸添加前のポリマー中又はポリマーを含む系に含有する酢酸ソーダ量によつて、酸添加量は決定される。ポリマー中の酢酸ソーダが上記範囲外になると、樹脂の熱劣化性は余り改良されず、繰返し熔融成形は困難となる。

従来よりポリビニルアルコールの製造において、酢酸が着色の原因になることは知られており、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物においても、酢酸ソーダを除くことが熔融時の熱安定性、および着色防止に有効であることは容易に類推できる。しかし該ケン化物中の酢酸ソーダが0.001%以下になると、逆に熱劣化性が悪化することは予想外であつた。

さらに本発明の構成条件として、ポリマー中に酢酸が0.001～0.3%、好ましくは0.01～

4

0.2%含まれることが必要である。前述の通り酸の添加により、酢酸ソーダが添加した酸のナトリウム塩に一部変換すると酢酸を生ずることになるが、これによつて生じた酢酸も含めて、必要であれば新たに酢酸を添加して、実質的に酢酸をポリマー当り0.001～0.3%、好ましくは0.01～0.2%にする必要がある。

酢酸の割合がこの範囲外であると、酢酸ソーダの割合が上記必要条件即ちポリマー当り0.001～0.1%にあつても、熱劣化性は余り改良されず、繰返し熔融成形は困難である。

上記酸の添加方法、および酢酸の添加方法は、樹脂に均一に付着されうる方法であれば特に制限はなく、ポリマー溶液又はスラリー中に上記酸、および酢酸を添加して混合する方法、あるいはポリマーを上記酸、および酢酸の水溶液中に浸漬する方法等採用できる。

次に実施例をあげて、本発明の方法を更に説明する。

#### 実施例 1

エチレン含有率30モル%のエチレン酢酸ビニル共重合体40部をメタノール60部に溶解し、これに10% NaOHメタノール溶液16部を加え60℃で2時間ケン化を行つた。冷却後500部の水に投入して樹脂を析出させ、脱液し、さらに500部の水に投入し1時間浸漬して洗滌した。水100部に0.1N硫酸2部、酢酸0.2部を添加した液へ、洗滌後脱液した樹脂を投入し、2時間浸漬後、脱液、乾燥した。得られた該共重合体ケン化物のケン化度は98.5モル%で酢酸ソーダ、酢酸の含有率は各々0.04%、0.15%であつた。

これを230℃の押出機にかけて成形用ペレットを得て、ペレットの流出速度(高化式フロテスターで230℃、1時間保持後、荷重10kg/cm<sup>2</sup>で1φ×10mmのノズル使用)、およびペレットの黄色度(JIS K-7103に準じて測定)を測定し、この操作を繰返して、繰返し押出し回数と流出速度、黄色度の関係を測定した結果、表-1のようになつた。

表 - 1

繰返し 押出回数	流出速度 (cm/scc)	黄色度	繰返し 押出回数	流出速度 (cm/scc)	黄色度
1	$6.2 \times 10^{-4}$	11.2	6	$5.2 \times 10^{-4}$	12.3

5

6

繰返し 押出回数	流出速度 ( $\text{cm}/\text{scc}$ )	黄色度	繰返し 押出回数	流出速度 ( $\text{cm}/\text{scc}$ )	黄色度
2	$5.8 \times 10^{-4}$	12.1	8	$4.9 \times 10^{-4}$	12.5
3	5.7	11.5	10	5.1	12.7
4	5.5	12.0			
5	5.6	12.2			

対照例 1～8

・ 欄に示した条件で洗滌、酸処理し、表-2右欄に示した分析値をもつた樹脂を得た。

実施例1と同様にケン化、析出、脱液したエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物を、表-2左・10

表 - 2

対照例No	洗滌、酸処理条件	分 析 値		
		ケン化度 (%)	酢酸ソーダ (%)	酢 酸 (%)
1	500部の水に1時間浸漬、脱液(2回繰返し)	98.5	0.12	0
2	500部の水に1時間浸漬、脱液後、水100部、0.1N硫酸5部の水溶液に2時間浸漬、脱液	98.5	0.0008	0.0009
3	500部の水に1時間浸漬、脱液後水100部、0.1N硫酸2部の水溶液に2時間浸漬、脱液	98.5	0.049	0.0006
4	500部の水に1時間浸漬、脱液後、水100部、0.1N硫酸2部、酢酸2部の水溶液に2時間浸漬、脱液	98.5	0.042	0.37
5	500部の水に1時間浸漬、脱液後、水100部、酢酸0.2部の水溶液に2時間浸漬、脱液	98.5	0.15	0.15
6	500部の水に1時間浸漬、脱液後、水100部、0.1N硫酸5部、酢酸0.2部の水溶液に2時間浸漬、脱液	98.5	0.0008	0.16
7	500部の水に1時間浸漬脱液後、水100部、0.1N硫酸5部、酢酸2部の水溶液に2時間浸漬、脱液	98.5	0.0007	0.35
8	500部の水に1時間浸漬、脱液後、水100部、酢酸2部の水溶液に2時間浸漬、脱液	98.5	0.14	0.36

これら8種の樹脂について実施例1と同様に繰40 表-3および4の結果を得た。  
返し押出回数と流出速度、黄色度の関係を測定し

表-3 流出速度 (単位  $\times 10^{-4}$  cm/秒)

繰返し押出し回数 対照例 No	1回	2回	3回	4回	5回
1	流出量大測定不能				
2	10.2	7.1	4.3	0.2	流出せず
3	11.5	32.1	51.0		
4	5.1	0.1	流出せず		
5	9.8	7.5	26.1	65.0	
6	3.9	0.07	流出せず		
7	流出せず				
8	6.5	4.9	15.1	62.5	94.0

表-4 黄色度

繰返し押出し回数 対照例 No	1回	2回	3回	4回	5回
1	45.2				
2	26.3	39.5	61.3	69.1	70.3
3	29.6	38.5	51.2		
4	25.8	29.3	35.4		
5	19.2	24.8	29.6	50.8	
6	27.4	30.0	34.8		
7	32.6				
8	18.8	21.6	28.4	39.6	49.1

## 実施例 2~5

エチレン含有率40モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体45部をメタノール55部に溶解し、これに5% NaOHメタノール溶液3.0部を加え、60℃で4時間ケン化を行った。冷却後1000部の水に投入して樹脂を析出させ、脱液後、更に

500部の水へ投入して2時間浸漬、洗滌した。

このようにして得られた樹脂を表-5左欄に記載した条件で酸処理後、乾燥し、表-5の右欄に示した分析値をもつエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を得た。

表-5

実施例 No	酸処理条件	分 析 値		
		ケン化度 (%)	酢酸ソーダ (%)	酢酸 (%)
2	水100部、0.1N硝酸2部、酢酸0.15部の水溶液に2時間浸漬後、脱液	98.0	0.025	0.14
3	水100部、0.1Nりん酸5部酢酸0.15部の水溶液に2時間浸漬後、脱液	98.0	0.031	0.13



実施例 No	酸処理条件	分 析 値		
		ケン化度 (%)	酢酸ソーダ (%)	酢 酸 (%)
4	水100部、0.1Nシュウ酸3.5部 酢酸0.15部の水溶液に2時間浸漬、 脱液	98.0	0.035	0.14
5	水100部、0.1N酒石酸4部酢酸 0.15部の水溶液に2時間浸漬、脱 液	98.0	0.041	0.15

これらの樹脂について、実施例1と同様に繰返 ☆表6の結果を得た。(但し、押出機温度、流出速  
し押出回数と流出速度、黄色度の関係を測定し、☆ 度測定温度は210℃とした)。

表-6

実施例 No	繰返し押出 回数	2	4	6	8
2	流出速度 (cm/秒)	$6.2 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$
	黄 色 度	1 1.1	1 1.2	1 2.1	1 3.3 <sup>4</sup>
3	流出速度 (cm/秒)	$5.9 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-4}$
	黄 色 度	1 0.7	1 1.1	1 1.3	1 2.9
4	流出速度 (cm/秒)	$7.4 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-4}$
	黄 色 度	1 1.2	1 2.6	1 3.1	1 4.0
5	流出速度 (cm/秒)	$6.9 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$
	黄 色 度	1 0.8	1 1.1	1 2.7	1 3.1

## 対照例 9～12

実施例2～5と同様の方法により表-7左欄に  
記載した条件でエチレン-酢酸ビニル共重合体ケ  
ン化物を酸処理した後、乾燥し同表の右欄に記載\*

\*した分析値を持つた樹脂を得た。次いでこの樹脂  
を用い押出機より繰返し押出を行ないその回数と  
流出速度、黄色度との関係を測定したところ表-  
8のようになった。

表-7

対照例 No	酸処理条件	分 析 値		
		ケン化度 (%)	酢酸ソーダ (%)	酢 酸 (%)
9	水100部、0.1N硝酸6部、酢酸 0.15部の水溶液に2時間浸漬脱液	98.0	0.0007	0.16
10	水100部、0.1Nりん酸1部、酢 酸0.15部の水溶液に2時間浸漬、 脱液	98.0	0.12	0.13
11	水100部、0.1Nシュウ酸3.5部、 酢酸0.001部の水溶液に2時間浸 漬、脱液	98.0	0.037	0.008
12	水100部、0.1N酒石酸4部、酢 酸2部の水溶液に2時間浸漬、脱液	98.0	0.039	0.32

11

12

表-8

対照例No	繰返し押出回数	1	2	3
9	流出速度 (cm/秒)	$4.1 \times 10^{-4}$	$0.11 \times 10^{-4}$	流出せず
	黄色度	25.2	31.6	40.1
10	流出速度 ( " )	$11.6 \times 10^{-4}$	$12.1 \times 10^{-4}$	$49.0 \times 10^{-4}$
	黄色度	18.9	26.3	39.7
11	流出速度 ( " )	$10.8 \times 10^{-4}$	$41.6 \times 10^{-4}$	$750 \times 10^{-4}$
	黄色度	28.8	41.7	62.6
12	流出速度 ( " )	$4.7 \times 10^{-4}$	$0.08 \times 10^{-4}$	流出せず
	黄色度	23.6	27.8	31.5

実施例 6~8

★-酢酸ビニル共重合体ケン化物を表-9の左欄に

エチレン含有率55モル%、ケン化度97モル%記載した条件で酸処理を行い、乾燥して表-9の%で、残存酢酸ソーダ0.2%を含有するエチレン★右欄に記載したような分析値を有する樹脂を得た。

表-9

実施例No	酸処理条件	分 析 値	
		酢酸ソーダ (%)	酢 酸 (%)
5	水100部、0.1N塩酸2.5部、酢酸0.13部の水溶液に4時間浸漬、脱液	0.028	0.072
7	水100部、0.1Nクエン酸6部、酢酸0.12部の水溶液に4時間浸漬、脱液	0.042	0.063
8	水100部、0.1Nピロりん酸5部、酢酸0.14部の水溶液に4時間浸漬、脱液	0.045	0.074

これらの樹脂について、実施例1と同様に繰返し（但し押出機の温度、流出速度、測定温度は185℃とし、繰返し押出しを行ない、押出回数と流出速度、黄色度とした。）の関係を測定したところ表-10のようになった。

表-10

実施例No	繰返し押出回数	2	4	6	8
6	流出速度 (cm/秒)	$11.2 \times 10^{-4}$	$10.8 \times 10^{-4}$	$10.1 \times 10^{-4}$	$9.7 \times 10^{-4}$
	黄色度	9.7	10.1	10.2	11.4
7	流出速度 ( " )	$11.6 \times 10^{-4}$	$10.7 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-4}$	$9.2 \times 10^{-4}$
	黄色度	10.6	11.2	11.8	12.2
8	流出速度 ( " )	$10.9 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-4}$	$9.5 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^{-4}$
	黄色度	9.5	9.9	10.4	10.7